7. 63-95440, Apr. 26, 1988, SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL HAVING IMPROVED <u>LIGHTFASTNESS</u> OF <u>DYE</u> IMAGE; SHUTCHI SUGITAL et al., GO3C 7*26; //CO7D 251*04; CO7D 283*00; CO7D 295*08; CO7D 295*10; CO7D 295*12; CO7D 295*14; CO7D 311*04; CO7D 327*06; CO7D 335*06

63-95440

L3: 9 of 14

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the titled material having excellent anti-discoloring effect and less tendency for changing hue and generating Y-stain and reducing color developing property of a coupler by incorporating a specific compd. Lo at least one layer of photographic constituting layers.

63-95440

L3: 9 of 14

CONSTITUTION: The titled material is composed of the photographic constituting layers contg. at least one layer of silver halide emulsion layer mounted on a substrate body. In said material, at least one layer of the photographic constituting layers contains the compd. shown by formula I wherein R.sub.1 is alkyl, cycloalkyl, alkenyl, aryl, a heterocyclic ring group, acyl, a hydrocarbon group having cross-linking bond, alkylsu.fonyl or arylsulfonyl group, R.sub.2 is a group capable of substituting to a benzene ring, (m) is an integer of O.approx.4, A is a nonmetal atomic group necessary for forming 5.approx.8 membered ring together with nitrogen atom. Thus, the hue of the titled material is prevented to be a long wavelength, and the generation of the Y-stain and the lowering of the color developing property of the coupler are prevented.

(B) 日本国特許庁(JP)

① 特許出額公開

⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭63-95440

Mint Cl.4

经别記号

庁内整理番号

公公開 昭和63年(1988)4月26日

G 03 C 7/26

A-6906-2H×

審査請求 未請求 発明の数 1 (全11頁)

の発明の名称

切発 明 者

色素画像の光堅牢性が改良されたハロゲン化銀写真感光材料

20特 頭 昭61-240774

顧 昭61(1986)10月9日 29出

砂発 明 者 杉田 吉 本 砂発 明 者

真 璽 冶 子

東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内

東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

伊発 明 去 仲 Ш ⑪出 顋 人 コニカ株式会社

島 田

弁理士 市之瀬 宮夫

20代 理 人 最終頁に続く

1. 預明の名称

色景画像の光景を性が改良されたハロゲン 化銀写瓦馬光切料

2. 特許請求の範囲

支持体上に少なくとも一頭のハロゲン化盤乳剤 斑を含む写真構成態を有するハロゲン化無写真感 光材料において、前記写真構成数の少なくとも一 際に下記一般式〔Ⅰ〕で表わされる化合物を含有 することを特徴とするハロゲン化型写真感光材料。

一股式[I]

【式中、R: はアルキル基、シクロアルキル基、 アルケニルは、アリール基、複素環体、アシル基、 存機炭化水煮基、アルキルスルホニル基又はアリ ールスルホニル基を表わし、R2 はペンゼン環に 裁後可能な延を表わす。8 は0~4 の機数を表わ す。 # が2以上のとき、R2 は同一であっても異

なってもよく、R2 周志で環を形成してもよい。 R2は一SR」と頃を形成してもよい。

Aは實業原子とともに5ないし8異席を形成す るのに必要な非金属原子群を表わす。〕

3. 発明の詳細な説明

〔 産業上の利用分野〕

水発明は写真処理して切られる色素画像の光に よる確色および未発色部の光による変色が防止さ れたハロゲン化量写真磁光材料に関する。

[発明の背景]

ハロゲン化銀写真感光材料において、カプラー から得られる色素画像は長時間光にさらされたり、 高端高温下に保存されても変褪色しないことが望 まれている。

しかしながら、これらの色素面像の主として紫 外籍域いは可視光線に対する歴史性はいまだ為足 すべき状態にはなく、これらの活性光線の照射を 受けるとたやすく安理色することが知られている。 このような欠点を飲去するために従来より疑心性 の少ない種々のカプラーを選択して用いたりお外

趣から色素両性を促進するために常外腺吸収剂を 川いる方法、光による風色を防止する褐色防止剤 を用いる方法あるいはカプラー中に耐光性を付与 する話を導入する方法等が提案されている。

しかしながら、たとえば常外投機収削を用いて 色素調像に調足すべき耐光性を与えるためには、 比較的多质の常外種吸収剤を必要とし、この場合、 常外線吸収所自身の社色のために色景画機が著し く汚染されてしまうことが多々あった。又、業外 韓吸収所を用いても可視光線による色素面像の描 色防止にはなんら効果を示さず、常外植吸収剤に よる耐光性の向上にも思罪がある。さらにフェノ ール性水農基あるいは加水分解してフェノール性 水融器を生成する器を行する色素画像器色粉止剤 を用いる方法が知られており、特公町48-31256母、 网 48-31625号、网 51-30462号、特閒明 49-134326 月および貝 49-134327月公径にはフェノールおよ びピスフェノール類、米国特許第 3,069,262月前 用色にはピロガロール、ガーリック徴およびその エステル類、米国特許第 2,360,290号および周勤

プラーの発色性を低下させることのない磁色筋止 用を含有するハロゲン化銀写真感光材料を提供す ることにある。

[発明の講成]

本発明者は確々検討の結果、支持体上に少なく とも一点のハロゲン化豊乳薬園を含む写真構成類 を有するハロゲン化銀写真曝光材料において、前 記写真構成目の少なくとも一層に下記一般式【I】 で表わされる化合物を含有するハロゲン化量写真 感光材料により上記目的を達成し得ることを見出 した.

一般式[[]

式中、Ri はアルキル基、シクロアルキル基、 アルケニル塔、アリール番、従業環路、アシル基、 有権皮化水業基、アルキルスルホニル基又はアリ ールスルホニル基を表わし、R2 はペンゼン理に 置浅可能な路を表わす。 ■ は 〇~4の整数を表わ ペンテジエニル路等)が好ましい。

4,015,990号明編書にはαートコフェロール類お よびそのアシル諸導体、特公昭52-27534号、特闘 - 昭52-14751号公程および米国特許第 2,735,765号 明確望にはハイドロキノン誘導体、米国特許第 3 .432.300号、四第 3.574.627号明相書には6-ヒ ドロキシクロマン類、米国特許第 3,573,050号明 棚書には5~ヒドロキシクマリン誘導体および特 公昭49-20977公程には6、6′ージヒドロキシー 2. 2′ーピススピロクロマン乗等を用いること が提案されている。また、特異的 55-6321号公報 にはある種のD-アミノフェノール誘導体が知ら れている。これらの化合物は確かに色素の褪色や 夜色の防止剤としての効果はあるが、その効果が 小さかったり延色防止効果はあっても色祖を長波 化したり、Y-スティンを発生させたり、またこ れらの化合物が存在することによりカアラーの発 色性が低下するなどの欠点を有していた。

[発明の目的]

本発明の目的は、優れた諸色防止効果を有し、 色相の変化や、Y-ステインを発生させたり、カ

す。 m が2以上のとき、R2 は周一であっても異 なってもよく、Rz問志で課を形成してもよい。 R2は一SR1と頭を形成してもよい。

Aは登業原子とともに5ないし8員環を形成す るのに必要な非金属原子群を表わす。

[発明の具体的機成]

一般式[I]で表わされる化合物について説明

一般式【I】において、Riで表わされるアル キル基は炭素数1~24の直鎖または分歧額のア ルキル基(例えばメチル基、エチル基、イゾアロ ピル苺、C - プチル益、 2 - エチルヘキシル益、 ドデシル基、じゃオクチル基、ペンジル基等)が 好ましい。

R1 で表わされるシクロアルキル基は炭素数5 ~24のシクロアルキル基(例えばシクロペンチ ル基、シクロヘキシル基等)が好ましい。

Riで表わされるアルケニル基は炭素を3~ 24のアルケニル基(例えばアリル基、2,4~ R: で表わされるアリール基としては例えばフ ・エニル基、ナフチル基等が単げられる。

Ri で表わされる複素環菌としては例えばピリ ジル基、イミダゾリル基、チアゾリル基等が単げ られる。

R: で表わされるアシル基としては例えばアセチル基、ペンゾイル基等が挙げられる。

R: で表わされる有機炭化水素基としては例えばピシクロ[2,2,1] ヘアチル基等が単げられる。

R: で表わされるアルキルスルホニル基としては例えばドデシルスルホニル基、ヘキサデシルスルホニル基でが挙げられ、アリールスルホニル基でが挙げられる。

R: で表わされるこれらの名誉はさらに重換基を有するものも含み、例えばアルキル基の配換基としては、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリール基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、カルパモイル基、

(意換アミノ基を含む)、スルホニル高、ニトロ 基、シアノ高、カルボキシル基等が挙げられるが、 これらのうちR2 として好ましいものはハロゲン 原子、アルキル基、アルキルチオ島、アシルアミ ノ基、スルホンアミド島である。R2 で表わされ る話はさらに置換器を有していているよい。

■ は 0 ~ 4 の整数を表わすが、好ましくは 0 ~ 2 である。 ■ が 2 以上のとき、R 2 は同一であっても異なってもよく、R 2 周宮で聞を形成してもよい。またR 2 は − S R 1 と結合して聞を形成してもよい。

Aにより形成される5ないし8異席としては、 例えばピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、ピリジン等が挙げられる。これらの環は置換器を有するものも含み、重換器の例として は、前記したRiで表わされる器の環換器の例と 回様なものを挙げることができる。

-SRiはÁ、N-に対して任意の位置にあることができるが、好ましくはパラ位である。

以下に一般式〔Ⅰ〕で表わされる化合物(以下

スルファモイル書、アルキルスルホニル書、アリールスルホニル書、ニトロ書、シアノ書、ハロゲン原子、カルボキシル書、アミノ書、アリールアミノ書、アルキルアミノ書、アルコキシカルボニル書、アシル帯、アシルオキシ書等が挙げられ、アルキル器以外のRi で表わされる基の型換量としては、上記の重換量及びアルキル器が挙げられる。

R: とけまして好ました。 R: とで表わされるペンロがといいである当は で表わされるペンロがと、アルチオ基、アル・カールをは、アルキルチスル・アリールをは、アルキルスル・アリールが、アルキルスル・アル・カールが、アル・カールが、アルールが、アル・カールが、アリールが、アリールが、アリールスル・アリールスルールをは、アリールスル・アリールスル・アリールスル・アリールスルールをは、アリールスル・アリールスルールをは、アリールスルールをは、アリールスルールをは、アリールスルールをは、アリールスルールをは、アリールスルールをは、アリールスルールをは、アリールスルールをは、アリールスルールをは、アリールをは、アリールをは、アリールをは、アリールをは、アリールをは、アリールをは、アリールをは、アリールをは、アリールをは、アリールをは、アリールをは、アリールをは、アルトのは、アルト

本発明の化合物という。)の代表例を示すが、これらに確定されるものではない。

以到

特開館63-95440 (4)

特別昭63-95440 (5)

(48)

(51)

特牌昭63-95440 (8)

(97)

この物質をFDマススペクトル及びNMRで固定したところ例示化合物(1)と同一のものであることが確認された。

以下に本発明の化合物の代表的な合成例を示す。

エタノール 200cc に炭酸カリウム 15.4g と 1 。 4 — ジプロムプタン 21.6g を最加し、空温炭拌下、

p -テトラデシルチオアニリン32.1g を10分で

加えた。この反応数を20時間遠境した後、譲通 し、エタノールを滅氏験去した。これに霹靂エチ

ル200cc を加え水洗を3回行なった。酢酸エチルを減圧飲去したのち残塩をカラムクロマトグラフ

会成展1[樹示化合物(1)の合成】

合成例2[例示化合物(11)の合成]

ィーにかけ無色の結晶 18.0g を得た。

エタノール200cc に炭酸カリウム15.49 とピス(クロロエチル)エーテル14.30 を琥加し、空温 関手下、Pードデシルチオアニリン29.30 を 1 O分で加えた。この反応数を 2 O 時間環及した後、 建造しエタノールを減圧算去した。これに許強エチル200cc を加え、水洗を3 回行なった。 計及エ

チルを禁圧除去したのち残塩をカラムクロマトグ ラフィーにかけ無色の結晶17.0g を特た。

この物質をFDマススペクトル及びNMRで固定したところ例示化合物(11)と同一のものであることが確認された。

本発明のハロゲン化盤写真感光材料は、例えば カラーのネガ及びボジフィルム、ならびにカラー 印画紙などであることができるがとりわけカラー 印画紙に適用した場合にその優れた効果が有効に 発展される。

このカラー印画紙をはい、単色用のものでもよい。多色は、単色用の化組を対するのでもよい。多色は、ボースののでは、ボースのでは、ボースののでは、ボースののでは、ボースののでは、ボースののでは、ボースののでは、ボースののでは、ボースのでは、ボースのでは、ボースのでは、ボースのでは、ボースのでは、ボースのでは、ボースのでは、ボースのでは、ボースのでは、ボースのでは、ボースのでは、ボースのでは、ボースのでは、ボースのでは、ボースのでは、ボースのでは、ボースをは、が、ボースをは、が、ボースをは、ボースをは、ボースをは、ボースをは、ボースをは、ボースをは、ボースをは、ボースをは、が、ボースを

本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いられるハロゲン化銀としては臭化銀、沃臭化银、沃臭化银、沃生化銀、塩臭化銀、及び塩化銀等の通常のハロゲン化銀乳剤に使用される任意のものを用いることができる。

本発明に用いられるハロゲン化提乳剤は、硬質 地感法、セレン増重法、選元増感法、賃金度増感 法などにより化学増減される。 ・本発明に用いられるハロゲン化量乳剤は、写真 乗界において、増越色素として知られている色素 を用いて、所望の被長城に光学的に増越できる。

本発明のハロゲン化電写真感光材料には、カプリ防止剤、硬膜剤、可塑剤、ラテックス、界面医性剤、色カプリ防止剤、紫外糖吸収剤、マット剤、清剤、帯電防止剤等の重加剤を任意に用いることができる。

(具化級80モル%、塗布超量 3.8mg/100cm) と混合し塗布、乾燥して試料1を得た。

上記試料 1 の塗布装に、従来より知られているマセンタ色素面像安定化剤である比較化合物(a)、(b)、(c)及び(d)をマセンタカプラー(1)と等モル抵加した他は四様にして、試料 2、3、4、5を特た。

上記式料1の連布液に、色素面最安定化剤として本発明の化合物のうち、例示化合物(1)、(11)、(43)、(46)、(47)をカプラー(1)と存モル抵加した他は角径にして、試料6、7、8、9及び10を特た。

N TO BE

本発明のハロゲン化機写真堪光材料は、種々の カラー現象処理を行うことにより色素画像を形成 することができる。

[発明の具体的効果]

本発明のハロゲン化版写真感光材料におい、形成本発明の化合物を含有する層を有するため、形成される色素画像の光整準性が非常に高く、特に光に対する整牢度が一般にかってゼンタ色素・発色ができ、異体的には、光の発生を変色、発色が変がある。

[発明の具体的実施例]

以下実施例を示して本発明を具体的に説明する。

ボリエチレンで両面ラミネートされた感支持体上に、ゼラチン(15.0mg/100cg)、下記に示すマゼンタカプラー(1)(6.0mg/100cg)を2.5 - ジー tertーオクチルハイドロキノン(0.8mg / 100cg)と共にジアチルフタレート(5.0mg/ 100cg)に溶解し乳化分散した後、塩臭化塩乳剤

比较化合物(a)

比较化合物(b)

特爾昭63-95440(9)

机双导压

39309

19309

3 9

比较化合物(c)

比较化合物(d)

黎

各処理波の成分は以下の通りである。 [発色製象號] ベングルアルコール 12 2 **ジェチレングリコール** 10 28 炎量カリウム 25 g 臭化ナトリウム 0.6 g 差水豆装蔵ナトリウム 2.0 g ヒドロキシルアミン装数塩 2.5 a N-エチル-N-B-メタンスルホン アミドエチルー3ーメチルー4ー アミノアニリン装置塩 水を加えて1ℓとし、Na O.Hにより pH 10.2 に賃益。

上記で得た試料を常注に従って光学校を通して

机电话座

330

3 3 C

330

20080℃

男光後、次の工程で処理を行った。

【数理工程】

双色现象

[課白定者被]

チオ硫酸アンモニウム120 gメタ重互硫酸ナトリウム15 g無水豆硫酸ナトリウム3 gE D T A 第 2 快アンモニウム塩65 g水を加えて 1 g とし、 pH を 6.7~ 6.8に調整。上記で処理された試料 1 ~ 1 O を確定計 (小西六写真工業株式会社製 K D + 7 R 型) を用いて基度を以下の条件で創定した。

上記各処理演試料をキセノンフェードメーターに 1 0 日間照射し、色素画像の耐光性と未発色の ツーステインを調べた。具体的には、テスト的のマゼンタ色素画像部分の線度を 1.0としたときの線度変化(M線度変化)、及び白地部分の線度変化(Pースティン)を調べた。 得られた結果を第1表に示す。

K F

518

| MM | 2 F E 2 | MREEC | Y-スティン |
|-----|------------|--------|--------|
| 番号 | 安定化剂 | | |
| 1 | - | - 0.77 | + 0.32 |
| 2 | 比较化合物(4) | - 0.51 | + 0.30 |
| 3 | 比较化合物(6) | - 0.45 | + 0.22 |
| 4 | 比较化合物 (c) | - 0.42 | + 0.28 |
| 5 | 比较化合物(4) | - 0.53 | + 0.33 |
| • 6 | 供示化合物(1) | - 0.18 | + 0.06 |
| • 1 | 例示化合物(11) | - 0.18 | + 0.05 |
| | 费示化合物(43) | - 0.20 | + 0.07 |
| • 9 | 资示化合物(46) | - 0.17 | + 0.06 |
| •10 | 何示化合物 (47) | - 0.16 | + 0.06 |

(・は本見明の試料)

第1長から明らかなように本発明の配合物を使用して作成された試料6~10は、提来知られている色素画数安定化剤を使用した場合に比べて、 光による色素画数の変色や観色が小さく、また未発色のY-スティンも小さいことがわかる。

支连例 2

ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体上に、下記の各面を支持体側から順次施設し、多色用ハロゲン化板写真感光材料を作成し、試料11を得た。

第1層:青盛性ハロゲン化級乳剤層

イエローカアラーとしてαーピパロイルーαー(2、4ージオキソー1ーペンジルイミダゾリジンー3ーイル)ー2ークロロー5ー[アー(2・4ージー tーアミルフェノキシ)アチルアミド]アセトアニリドを 6.8mg/100cw、青感性塩臭化塩乳剤(臭化機85モル%含有)を垂に換算して3.2mg/100cw、ジプチルフタレートを 3.5mg/100cw の独布付量となるように連設した。

- (-ベンチルフェノキシ) アタンアミド] - 4。6 - ジクロロー 5 - エチルフェノールを 4.2mg/100cm、未感性温臭化級乳剤(臭化銀80モル%含有) を低に換算して 3.0mg/100cm 及びゼラチンを11.5mg/100cm となるように強致した。

第6層:促進層

ゼラチンを 8.0mg/100cg となるように独設した。

上記試料11において、第3回に本発明の化合物を第2表に示すような割合で緩加し、成職試料12~試料20を作成し、実施例1と関係に露光し、処理した後、耐光試験(キセノンフェードメータに15日間照射した)を行った。格果を併せて第2表に示した。



第2章:中国西

2.5-ジーレーオクチルハイドロキノンモ 0.5mg/100cg、ジアチルフタレートを 0.5mg/ 100cg 及びゼラチンを 9.0mg/100cg となるよう に独致した。

第3章:様感性ハロゲン化級乳用層 前記マゼンタカプラー(1)を 3.5mg/ 100 cm 、様感性臭化銀乳用(臭化銀80モル%含 有)を銀に換算して 2.5mg/100cm 、ジアチルフ タレートを 3.0mg/100cm 及びゼラチンを12.0mg

第4章:中国量

ノ100cg となるように建設した。

常外継載収用の2-(2-ヒドロキシ-3sec - アチル-5-t - アチルフェニル) ペンソトリアゾールを 0.7mg/100cg、ジーアチルフタレートを 6.0mg/100cg、2、5-ジーt - オクチルハイドロキノンを 0.5mg/100cg 及びゼラチンを12.0mg/100cg となるように塗設した。

第5層:京感性ハロゲン化銀乳用度 シアンカプラーとして 2 - 【α- (2, 4-9)

第2表

| MM | e = = = | 85k 200 88 k | マゼンタ色素菌素 |
|-----|------------|---------------------|----------|
| 番号 | 安定化期 | (モル%/カプラー) | 耐光競存率(%) |
| 11 | - | - | 23 |
| •12 | 例示化合物 (1) | 50 | 50 |
| -13 | 例示化合物(1) | 100 | 61 |
| -14 | 例示化合物(1) | 150 | 78 |
| -15 | 例示化合物(11) | 50 | 54 |
| •16 | 例示化合物(11) | 100 | 64 |
| -17 | 例示化合物 (11) | 150 | 82 |
| +18 | 例示化合物 (47) | 50 | 52 |
| •19 | 例示化合物(47) | 100 | ស |
| -20 | 例示化合物 (47) | 150 | 81 |

(* は本発明の試料)

第2表の結果から、水発明の化合物を用いると、 マゼンタカプラーから形成されるマゼンタ色素画 他の安定化に有効であり、その効果は最加量を増 す程大きくなることがわかる。

実施例 - 3

実施男ー2の試料13における本発明の化合物(1)を(5)、(13)、(15)、(25)、(28)、(53)、(56)、(73)、(86)、(88)、(91)(101)、(102)にそれぞれを 換えて周様な試料を作成し、実施房ー2と周様に 試験した結果、いずれの試料もマゼンタ色景の超 色が極めて小さく全体のカラー写真材料としての カラーバランスが良く、色再現性が良好であり、 本発明の化合物が有効に作用していることがわかった。

特許出職人 小西六写真工桌格式会社代 理 人 弁理士 市之城 宫夫



| 第1頁の統き | | |
|--------------------------------------|------|--------------------------------|
| @Int.Cl.4 | 識別記号 | 庁内整理番号 7330-4C A-6742-4C |
| // C 07 D 251/04 283/00 295/08 | | |
| 295/10 | | Z - 6742 - 4C A - 6742 - 4C |
| 295/12 | | Z - 6742 - 4C A - 6742 - 4C |
| 295/14 | | Z - 6742 - 4C A - 6742 - 4C |
| 311/04 | | Z-6742-4C 6971-4C |
| 327/06 335/06 | | 7822-4C 7822-4C |